

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2003-517075
(P2003-517075A)

(43) 公表日 平成15年5月20日 (2003.5.20)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
B 2 9 C 65/16		B 2 9 C 65/16	4 F 2 1 1
C 0 8 J 5/00	C E R	C 0 8 J 5/00	C E R 4 J 0 0 2
	C E Z		C E Z
C 0 8 K 3/40		C 0 8 K 3/40	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 32 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-544839(P2001-544839)
(86) (22) 出願日 平成12年12月4日 (2000.12.4)
(85) 翻訳文提出日 平成14年6月13日 (2002.6.13)
(86) 国際出願番号 PCT/EP00/12159
(87) 国際公開番号 WO01/044357
(87) 国際公開日 平成13年6月21日 (2001.6.21)
(31) 優先権主張番号 199 60 104.6
(32) 優先日 平成11年12月14日 (1999.12.14)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 パイエル アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン
(番地なし)
D-51368 Leverkusen, Germany
(72) 発明者 ヨアヒミ, デトレフ
ドイツ47800クレーフエルト・シヤイブラ
ーシュトラッセ103
(72) 発明者 エルシユナー, アンドレアス
ドイツ45479ミユルハイムエイデイアー
ル・レダーシュトラッセ6
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー透過溶接が可能な熱可塑性成形用組成物

(57) 【要約】

本発明は暗色化した熱可塑性成形材料およびそれから製造される、700～1200nmの波長範囲において少くともそのスペクトルの部分的範囲でレーザー透過性であり、レーザー吸収性成形部品とレーザービーム溶接による溶接が可能である成形部品に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 暗色の色知覚（標準色価 $Y < 30$ ）を与える成形用組成物が生成し、かつレーザー光による照射時に、可視光領域中（ $400\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ ）少くとも $0.4 \sim 5\text{ mm}$ の範囲以内でありうる層厚さで、低いかまたはゼロ透過率（ $\leq 10\%$ ）が生ずるように、かつ $700\text{ nm} \sim 1200\text{ nm}$ の波長領域中少くともスペクトルの部分的領域においては $> 10\%$ の透過率が生ずるように、少くとも2種の着色剤の組合せにより着色されている熱可塑性成形用組成物。

【請求項2】 可視光領域中（ $400\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ ）少くとも $0.4 \sim 5\text{ mm}$ の範囲以内でありうる層厚さで、低いかまたはゼロ透過率（ $\leq 5\%$ ）を、かつ $700\text{ nm} \sim 1200\text{ nm}$ の波長領域中、少くともスペクトルの部分的領域において $> 20\%$ の透過率を示し、かつその成形用組成物が暗色の色知覚（標準色価 $Y < 30$ ）を与えうる、請求項1記載の成形用組成物。

【請求項3】 可視光領域中（ $400\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ ）少くとも $0.4 \sim 5\text{ mm}$ の範囲以内でありうる層厚さで、低いかまたはゼロ透過率（ $\leq 1\%$ ）を、かつ $700\text{ nm} \sim 1200\text{ nm}$ の波長領域中、少くともスペクトルの部分的領域において $> 30\%$ の透過率を示し、かつ暗色の色知覚（標準色価 $Y < 30$ ）を与えうる、請求項1記載の成形用組成物。

【請求項4】 ポリアミドおよび／またはポリエステルおよび／または $10 \sim 60\%$ ガラス繊維を包含する、請求項1記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項5】 着色剤の組合せが、ピラゾロン、ペリノンおよびアントラキノン、メチン、アゾ、およびクマリン型の染料および／または無機顔料およびアゾ、アゾメチンまたはメチン染料、アゾメチン、キナクリドン、ジオキサジン、イソインドリン、イソインドリノン、ペリレン、フタロシアニン、ピロロピロール、およびチオインジゴ型の金属錯体およびバナジン酸ビスマスのような金属含有顔料から選ばれる、請求項1～4のいずれか一項以上に記載の熱可塑性成形用組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一項以上に記載の熱可塑性成形用組成物から製造された成形部品。

【請求項7】 レーザー透過溶接により他の成形部品と接合される成形部品

の製造のための、請求項1～6のいずれか一項以上に記載の成形用組成物の使用
。

【請求項8】 レーザー透過溶接により接合され、少なくともその一方が請求項1～7のいずれか一項以上に記載の熱可塑性成形用組成物からなる、接合された成形部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は暗色の熱可塑性成形用組成物およびそれから製造される、700～1200nmの波長領域において少なくともそのスペクトルの部分的範囲でレーザー透過性であり、レーザー吸収性成形部品に対しレーザー透過溶接による溶接が可能である成形部品に関する。

【0002】

プラスチック成形部品の溶接のためには多種の方法が存在する(Kunststoff 87, (1997), 11, 1632-1640)。広範囲に用いられる熱エレメント溶接および振動溶接法の場合(たとえば自動車のマニホールド用)、安定した溶接のための前調整は、実際の接合段階以前に接合部品の接触領域を適切に軟化させることである。

【0003】

溶接部品を相互に押し付ける時、生成する溶接の強度のためには、この目的で及ぼされる圧力が特定の最適範囲内にあることが肝要である。それは過剰であるべきではなく、この場合接触領域から溶融物が過度に排除されるが、しかしながら不十分であるべきでもなく、この場合は同様に溶接が弱い結果となる。これについての数々の理由のうちの一つは、溶接すべき多くの技術的部品の間で100%の正確な適合を達成するのが不可能なことである。成形部品の両片の接触は溶接全体の間を通じて十分高い接触圧力を適用することによって達成されるが、局部的に異なる圧力条件は溶接部から排除される溶融物の量がより多いかまたはより少ないという結果を招き、そのため強度が局部的に変動する結果となる。この問題は、たとえば、溶融物の粘度を増加させることにより(EP-A第0685528A1号)接合領域から排除される溶融物をより少なくして、軽減することができる。

【0004】

振動溶接および熱エレメント溶接に代る方法として、レーザー透過溶接、特にダイオードレーザーによる方法、が最近広く普及しつつある。成形用組成物による照射線の吸収がプラスチックのレーザー透過溶接の基礎をなすものである。純

ポリマーは一般にレーザー照射に対して透明または半透明である、すなわちそれらは弱い吸収体である。

【0005】

吸収は、そしてその結果としてのレーザー光の熱への変換は、顔料、充填材および強化材、および添加剤によって調節することができる。

【0006】

レーザー透過溶接の基礎原理は専門家の文献に記述されている (Kunststoff 87 (1997) 3, 348-350); Kunststoff 88 (1998) 2, 210-212); Kunststoff 87 (1997) 11, 1632-1640); Plastverarbeiter 50 (1999) 4, 18-19; Plastverarbeiter 46 (1995) 9, 42-46)。

【0007】

レーザービーム溶接の適用のための前調整は、レーザーから発する照射がまず、用いられる波長のレーザー光に十分透明である少くとも一方の接合体を貫通し、次に第二の接合体によりその200~300 μ m厚の薄層中に吸収されて熱に転換され、これが接触領域における溶融をそして最終的に溶接による2部品の接合をもたらす。

【0008】

ポリアミド、たとえばポリアミド6 (PA6) およびポリアミド66 (PA66)、またはポリエステル、たとえばテレフタル酸ポリブチレン (PBT) およびテレフタル酸ポリエチレン (PET) のような部分的に結晶性の熱可塑性プラスチックは通常熱可塑性プラスチック溶接用に用いられるレーザーの波長領域において概して透明またはレーザー半透明である (Nd:YAGレーザー: 1060 nm; 高性能ダイオードレーザー: 800~1000 nm)。

【0009】

用語「レーザー透明」および「レーザー吸収性」が以下で用いられる場合は常に上記で示された波長領域を意味する。しかしながら、部分的に結晶性の組織は、さまざまな度合いのレーザー光の散乱をもたらすため、散乱部分が透過の大き

な部分を占める。従来 I R レーザー光についての透過能力は分光光度計および積分光度計球により測定されている。この測定装置は透過照射の散乱部分をも検知する。測定は1点の波長だけでなく、現在溶接工程のために用いられるあらゆるレーザー波長を含むスペクトル領域において行われる。

【0010】

レーザー光の透過率は、対応する波長の光を吸収する熱可塑性成形用組成物の成分によって低下する。このような成分は特にカーボンブラックであるが、他の染料、顔料または充填材および強化材、たとえば炭素繊維も同様である。熱可塑性成形用組成物から製造される成形部品の接合のためのレーザー透過溶接の工業的応用が成功するためにはそれゆえレーザービーム吸収性の成形用組成物およびおおむねレーザービーム透明性の成形用組成物を必要とする。

【0011】

カーボンブラックを包含する成形用組成物は、レーザー吸収性成形用組成物として、たとえばガラス繊維強化 P A 6 化合物の場合に用いることができる。このような成形用組成物は、たとえば、振動溶接法によって接合される自動車内燃エンジンのマニホールド用にも通常用いられる。

【0012】

もし照射光が表面にきわめて近い点で吸収されるならば、これはある場合には低溶接強度をもたらし得るので、場合によりカーボンブラックの濃度を減少させることにより改良することができる (K u n s t s t o f f e 8 7 (1997) 3, 348-350)。

【0013】

E P - A 第 0 7 5 1 8 6 5 号には、60%を越える透過性を有する第一の加工部品をほとんど透過性がない第二の加工部品と溶接する、レーザー透過溶接方法が記述されている。ここではハウジングベースについては低透過率を1~2%の染料添加により、ハウジングカバーについてはより低い着色剤濃度により、場合により色素添加なしで、着色処理することによって達成している。適当な顔料および着色剤については記述されていない。

【0014】

それゆえ、原理的には、たとえば、レーザー透過成分として非着色ガラス繊維強化PA6、レーザー吸収成分としてカーボンブラックで着色したガラス繊維強化PA6、の組合せが、この例ではガラス繊維強化PA6から製造される2種類の成形部品の強固な接合を達成する可能な方法である。

【0015】

黒い（たとえばカーボンブラックを用いて着色した、そしてレーザー吸収性の）成形部品と、無色または白色の（無着色の、レーザー透明の）成形部品との接合には、しかしながら、多くの用途において問題がある。特に熱負荷が高い（ $T > 100^{\circ}\text{C}$ ）用途の場合、たとえば、自動車分野におけるポリアミド成形部品の場合に典型的なように、非着色成形部品は非常に速やかに好ましくない表面の黄変～褐変を起し、美観上望ましくない。

【0016】

熱可塑性エンジニアリングプラスチックを黒色化するために最もしばしば用いられる着色剤はカーボンブラックであり、用いられるカーボンブラックは多様な製法で製造され、異なった粒子径分布および／または比表面積を有する。カーボンブラックの使用は、黒色化のためには、有機または無機着色剤よりも著しくコスト的に有利である。

【0017】

しかしながら、多くの場合カーボンブラックまたは無機顔料による着色は、熱可塑性エンジニアリングプラスチックの機械的特性、特に、たとえばISO 1801Cによりアイゾット衝撃強さとして測定される、靱性に悪影響を及ぼす。

【0018】

一部の熱可塑性エンジニアリングプラスチック、たとえばポリアミド6およびポリアミド66においては、カーボンブラックはさらに造核剤として作用する、すなわち、カーボンブラックは熔融ポリアミド中において種結晶として作用し、その結果結晶化を促進する。しかしながら、結晶化の促進は、特に射出成形法によって製造される成形部品の場合、しばしば表面品質の劣化をまねく。このために熱可塑性成形用組成物においてはしばしば最低限可能な濃度のカーボンブラックが用いられる。ガラス繊維強化ポリアミド6成形用組成物は、しかしながら、き

わめて低いカーボンブラック含有量においてさえ ($< 0.2\%$)、非常に低いレーザー光透過率を有するため、EPA第0751865号に記述された方法による成形部品の溶接は可能ではない。カーボンブラック濃度をこれ以上さらに低減すれば透過率は増加するが、これは加工部品の均一な色知覚を全体として大きく損なうこととなる。

【0019】

溶接すべき接合部品の可能な最大限の均一着色が、可能な最善の表面品質と組合せられることが好ましい。ここでいう良好な表面品質とは、とりわけ高光沢性の可能な限り滑らかな表面を意味する。

【0020】

それゆえ目的は、レーザー透過法によってレーザー吸収性の成形部品と効果的に接合することが可能な、表面が高品質である成形部品を製造するための暗色のレーザー透過性成形用組成物を見出すことであり、好ましい態様においては2つの成形部品が色相および表面品質の面で、人間の目には非常に類似した光学的外観を呈するものである。

【0021】

このたび驚くべきことに、熱可塑性成形用組成物中において複数の非黒色着色剤を混和することによって、(カーボンブラックによる着色と同等の) 黒色の色知覚を有し非常に表面品質にすぐれ、そのレーザー透明性は非着色材料の範囲内にあり、それゆえ接合対象のレーザー吸収性部品と効果的に溶接することが可能な、成形部品が製造できることが見出された。

【0022】

レーザーが透過する黒色成形体のための着色剤の組合せは、VISスペクトル領域 ($400\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ の光波長領域) における透過率が、少なくともスペクトルの部分的領域において、 $< 10\%$ であり、NIR領域 ($700\text{ nm} \sim 1200\text{ nm}$ の光波長領域) において $> 10\%$ であるように選ぶべきである。好ましくはNIRにおける透過率は $> 20\%$ 、VISにおける透過率は $< 5\%$ であり、特に好ましくは $< 1\%$ (VIS) および $> 30\%$ (NIR) であるべきである。

【0023】

着色剤は、非散乱性素地中において使用されるときは1mm層厚さにおける減光がVIS領域においては $E \geq 2$ であり、NIR領域においては $E \leq 2$ となるように、混和すべきである。1mm層厚さにおける減光は、好ましくはVIS領域においては $E > 2.5$ であり、NIR領域中においては $E < 1$ である。特に好ましくはNIR領域中においては $E < 0.1$ であり、VIS領域においては $E > 3$ である。

【0024】

本発明はそれゆえ、暗色の色知覚（標準色価 $Y < 30$ 、好ましくは $Y < 20$ 、特に好ましくは $Y < 10$ ）を与える成形用組成物が生成し、かつレーザー光による照射時に、可視光領域中（400nm～700nm）少なくとも0.4～5mmの範囲以内でありうる層厚さで、低いかまたはゼロ透過率（ $\leq 10\%$ ）が生ずるように、かつ700～1200nmの波長領域中少なくともスペクトルの部分的領域においては $> 10\%$ の透過率が生ずるように、少なくとも2種の着色剤の組合せにより着色される熱可塑性成形用組成物を提供する。

【0025】

可視光領域中（400nm～700nm）少なくとも0.4～5mmの範囲以内でありうる層厚さで、低いかまたはゼロ透過率（ $\leq 5\%$ ）を、かつ700nm～1200nmの波長領域中、少なくともスペクトルの部分的領域において $> 20\%$ の透過率を有し、かつその成形用組成物が暗色の色知覚（標準色価 $Y < 30$ 、好ましくは $Y < 20$ 、特に好ましくは $Y < 10$ ）を与えうる成形用組成物が特に好ましい。

【0026】

可視光領域中（400nm～700nm）少なくとも0.4～5mmの範囲以内でありうる層厚さで、低いかまたはゼロ透過率（ $\leq 1\%$ ）を、かつ700nm～1200nmの波長領域中少なくともスペクトルの部分的領域において $> 30\%$ の透過率を有し、かつ暗色の色知覚（標準色価 $Y < 30$ 、好ましくは $Y < 20$ 、特に好ましくは $Y < 10$ ）を与えうる成形用組成物が特に好ましい。

【0027】

この目的の達成は、すべてのレーザー透明なプラスチック、特にポリアミドお

よび熱可塑性ポリエステルに適用可能である。

【0028】

たとえばテレフタル酸ポリアルキレン、芳香族ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ABSグラフトポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリオキシメチレン、ポリイミド、ポリエーテルおよびポリエーテルケトンに基くポリマーまたはコポリマーは、ポリマー素地として好適であり、これらは単独でまたは異なったポリマーのブレンドとして用いることができる。

【0029】

本発明によるポリアミドは各種の方法で製造し、また非常に異なったビルディングブロックから合成することが可能であり、かつ特別の用途のために、単独でまたは加工助剤、安定剤、ポリマーアロイ成分（たとえばエラストマー）または強化材（たとえば、無機充填剤またはガラス繊維のような）とも組合せて、特に調整された特性の組合せを有する物質を与えうるように調製することができる。他のポリマー、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ABSを部分的に包含するブレンドもまた適当である。ポリアミドの特性は、たとえば強化ポリアミドのたとえば衝撃強さについては、エラストマーの添加によって改善しうる。多くの組合せは非常に多くの製品が極めて多様な特性を有することを可能にする。

【0030】

ポリアミドの製造に関しては、異なったモノマービルディングブロック、必要な分子量に調整するための種々の連鎖調節剤、または後工程で計画された後処理を利用するための反応性の基を有するモノマーを用いることなどを含む、所望の最終製品に応じたさまざまな方法が公知となっている。

【0031】

ポリアミド製造のための工業的に関連する方法は例外なしに溶融物中の重縮合の手段により行われている。この文脈においては、ラクタムの加水分解的重合もまた重縮合反応であると理解される。

【0032】

好ましいポリアミドは、ジアミンおよびジカルボン酸および／または環または対応するアミノ酸中に少なくとも5員を有するラクタムから出発して製造することができる部分的に結晶性のポリアミドである。

【0033】

アジピン酸、2, 2, 4-および2, 4, 4-トリメチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イソフタル酸、テレフタル酸のような脂肪族および／または芳香族ジカルボン酸、たとえば、ヘキサメチレンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、2, 2, 4-および2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、複数の異性体を含むジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルプロパン、ビス-アミノメチルシクロヘキサン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミンのような脂肪族および／または芳香族ジアミン、たとえばアミノヘキサン酸のようなアミノカルボン酸類、または対応するラクタム類、が出発物として考慮される。複数の上記のモノマーから製造されるコポリアミドが含まれる。

【0034】

特に好ましくはカプロラクタム類が、特に最も好ましくは ϵ -カプロラクタムが用いられる。

【0035】

PA6、PA66に基く化合物の大多数およびその他の脂肪族および／または芳香族ポリアミドまたはコポリアミドであってポリマー鎖中に1個のポリアミド基に対して3～11個のメチレン基が存在するものはさらに特に好適である。

【0036】

本発明により製造されるポリアミドはまた、他のポリアミドおよび／またはさらに他のポリマーとの混合物としても利用できる。

【0037】

ポリアミド成形用組成物はまた追加的に、たとえばリン化合物、有機ハロゲン化合物、窒素化合物および／または水酸化マグネシウムのような難燃剤、安定剤、たとえば潤滑剤、造核剤、安定剤のような加工助剤、たとえばゴムまたはポリオレフィンのような衝撃改質剤等を包含してもよく、ただしこれらは、使用する

レーザーの波長領域において過剰な吸収を有しないものに限る。

【0038】

ガラス繊維に加えてアラミド繊維、鈹物繊維およびウイスキーは、繊維質強化材として考慮される。炭酸カルシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、雲母、フッ素雲母、珪灰石、滑石、およびカオリンが好適な無機充填材の例として挙げられる。繊維質強化材および無機充填材は、機械的特性を改良するために表面処理することができる。

【0039】

充填材の添加は、ポリアミドを生成させるためのモノマーの重合の前、その間、その後に行うことができる。もし本発明による充填材の添加を重合の後に行なうならば、それは好ましくは押出機中のポリアミド溶融物に添加することにより行う。もし本発明による充填材の添加を重合の前またはその間に行なう場合は、重合は1～50重量%の水の存在下作業を行う段階を含むことができる。

【0040】

充填材の添加を行う際に、充填材は最終的に成形用組成物中に存在する粒子径の粒子として既に存在させることができる。別法として充填材は、添加または包含の過程中にはじめてそれらから最終的に成形用組成物中に存在する粒子が生成する、前駆体の形で添加することもできる。

【0041】

赤リン (DE-A第3713746A1号 (=US-A第4877823号) およびEP-A第299444号 (=US-A第5081222号))、臭素化ジフェニルまたはジフェニルエーテルと三酸化アンチモンとの組合せ、および塩素化脂環式炭化水素 (Occidental Chemical Co. から販売されるDechlorane (商標) plus)、臭素化スチレンオリゴマー (たとえばDE-A第2703419号) および環臭素化されたポリスチレン (たとえばFERRO Chemicals社から販売されるPyro-Check 68 (商標)) が、たとえば、難燃剤として考慮される。

【0042】

たとえば亜鉛化合物または酸化鉄が、上記のハロゲン化合物についての相乗剤

として用いられる。

【0043】

さらに他の代替品としては、メラミン塩がとりわけ難燃剤として、特に非強化ポリアミド用に、価値があることが立証されている。

【0044】

さらに、水酸化マグネシウムは古くからポリアミド用難燃剤として価値があることが立証されている。

【0045】

ポリアミド成形用組成物はガラス繊維に加えて、ゴムー弾性ポリマー（しばしば耐衝撃性付与剤、エラストマー、またはゴムとも呼ばれる）をさらに含むことができる。

【0046】

本発明による部分的に芳香族のポリエステルは、テレフタル酸ポリアルキリデンの誘導体からなる群から選ばれ、好ましくはテレフタル酸ポリエチレン類、テレフタル酸ポリトリメチレン類、およびテレフタル酸ポリブチレン類からなる群から選ばれ、特に好ましくはテレフタル酸ポリブチレン類、特に最も好ましくはテレフタル酸ポリブチレンである。

【0047】

部分的に芳香族のポリエステルは、芳香族分子体に加えて脂肪族分子体をも包含する物質を意味すると理解される。

【0048】

本発明の意味内においてテレフタル酸ポリアルキレンとは、芳香族ジカルボン酸またはその反応性誘導体（たとえば無水物又はジメチルエステル）と脂肪族、脂環式、または芳香脂肪族ジオールとの反応生成物およびこれらの反応生成物の混合物である。

【0049】

好ましいテレフタル酸ポリアルキレンは公知の方法によりテレフタル酸（またはその反応性誘導体）および2～10の炭素原子を有する脂肪族または脂環式ジオールから製造することができる（Kunststoff-Handbuch [

プラスチックのマニュアル]、Vol. VIII, p. 695以下参照、Karl-Hanser-Verlag, Munich 1973)。

【0050】

好ましいテレフタル酸ポリアルキレンは、ジカルボン酸基準で少くとも80モル%、好ましくは90モル%のテレフタル酸基を、そしてジオール成分基準で少くとも80モル%、好ましくは少くとも90モル%のエチレングリコール基および/または1,3-プロパンジオール基および/または1,4-ブタンジオール基を包含する。

【0051】

好ましいテレフタル酸ポリアルキレンはテレフタル酸基に加えて最大20モル%までの、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、シクロヘキサン二酢酸基などの、8~14C原子を有するその他の芳香族ジカルボン酸基または4~12C原子を有する脂肪族ジカルボン酸基を包含することができる。

【0052】

エチレングリコール基または1,3-プロパンジオールグリコール基または1,4-ブタンジオールグリコール基に加えて、好ましいテレフタル酸ポリアルキレンは最大20モル%までの、3~12C原子を有するその他の脂肪族ジオールまたは6~21C原子を有する脂環式ジオール、たとえば1,3-プロパンジオール、2-エチルプロパンジオール-1,3、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、3-メチルペンタンジオール-2,4、2-メチルペンタンジオール-2,4,2,2,4-トリメチルペンタンジオール-1,3および-1,6、2-エチルヘキサジオール-1,3、2,2-ジエチルプロパンジオール-1,3,2,5-ヘキサジオール、1,4-ジ- (β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2,4-ジヒドロキシ-1,1,3,3-テトラメチルシクロブタン、2,2-ビス(3- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、および2,2-ビス(4-ヒドロ

キシプロポキシフェニル) プロパン (DE-O S 第2407674号、第2407776号、第2715932号) 各基を包含することができる。

【0053】

テレフタル酸ポリアルキレンは、たとえばDE-A 第1900270号およびUS-A 第3692744号に記述されているように、比較的少量の3価または4価のアルコールあるいは3塩基性または4塩基性のカルボン酸を包含することによって分岐化させることができる。好ましい分岐剤の例は、トリメシン酸、トリメリット酸、トリメチロールエタン、およびトリメチロールプロパン、およびペンタエリスリトールである。

【0054】

酸成分基準で1モル%を越えない分岐剤の使用が好ましい。

【0055】

テレフタル酸およびその反応性誘導体 (たとえばそのジアルキルエステル) ならびにエチレングリコールおよび/または1, 3-プロパンジオールおよび/または1, 4-ブタンジオールのみから製造されるテレフタル酸ポリアルキレン (テレフタル酸ポリエチレンおよびテレフタル酸ポリブチレン) ならびにこれらのテレフタル酸ポリアルキレンの混合物が特に好ましい。

【0056】

好ましいテレフタル酸ポリアルキレンはまた、少なくとも2種の上記の酸成分および/または少なくとも2種の上記のアルコール成分から製造されるコポリエステルであり、特に好ましいコポリエステルはテレフタル酸ポリ (エチレングリコール/1, 4-ブタンジオール) である。

【0057】

テレフタル酸ポリアルキレンは一般に、約0.4~1.5、好ましくは0.5~1.3の固有粘度を有し、これらはいずれの場合もフェノール/o-ジクロロベンゼン (1:1重量部) 溶液中25℃で測定してである。

【0058】

部分的に芳香族のポリエステルはさらに、たとえば充填材およびたとえばガラス繊維または無機充填材のような強化材、難燃剤、加工助剤、安定剤、流れ改良

剤、静電防止剤、およびその他の慣用の添加剤のような添加剤を包含してもよい。

【0059】

とりわけ、ガラス繊維、ガラス球、ガラス布、ガラスマット、アラミド繊維、チタン酸カリウム繊維、天然繊維、無定形シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、長石、雲母、珪酸塩、石英、滑石、カオリン、珪灰石（これらは表面処理をしてもよい）を、本発明による成形用組成物のための繊維質または粒子状充填材および強化材として加えることができる。好ましい強化材は慣用の市販ガラス繊維である。一般に8～18 μ mの繊維径を有するガラス繊維は、連続ストランドとして、あるいはチョップドストランドまたは粉碎したガラス繊維として加えることができ、そして繊維は適当なサイジング系およびカップリング剤または、例えばシランに基くカップリング剤系で処理することができる。

【0060】

針状の無機充填材もまた好適である。本発明の意味内において針状の無機充填材とは明確な形状の針状構造を有する無機充填材を意味すると理解される。針状珪灰石を例に挙げることができる。無機充填材は好ましくは8：1～35：1、好ましくは8：1～11：1のアスペクト比（長さ／径比）を有する。無機充填材は場合により表面処理することもできる。

【0061】

ポリエステル成形用組成物は好ましくは追加的に0～50重量部、好ましくは0～40、特に10～30重量部の充填材および／または強化材を包含する。充填材および／または強化材を含まないポリエステル成形用組成物も同様に使用することができる。

【0062】

相乗剤を含む通常の市販の有機化合物またはハロゲン化合物、または通常の市販の有機窒素化合物または有機／無機リン化合物が難燃剤として好適である。また水酸化マグネシウムまたは炭酸CaMg水和物（たとえばDE-A第4236122号）のような無機難燃添加剤を用いることもできる。エチレン-1, 2-ビステトラプロモフタルイミド、エポキシ化テトラプロモビスフェノールA樹脂

、オリゴ炭酸テトラプロモビスフェノールA、オリゴ炭酸テトラクロロビスフェノールA、ペンタプロモポリアクリレート、臭素化ポリスチレンが含ハロゲン、特に臭素化および塩素化化合物の例として挙げられる。WO第98/17720号によるリン化合物が有機リン化合物として好適であり、たとえばリン酸トリフェニル(TPP)、オリゴマーを含むビス(ジフェニルリン酸)レゾルシノール(RDP)、ならびにオリゴマーを含むビスジフェニル麟酸ビスフェノールA(BDP)、リン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、およびそれらの混合物である。窒素化合物としてはメラミンおよびシアヌル酸メラミンが特に考慮される。アンチモン化合物、特に三酸化アンチモンおよび五酸化アンチモン、亜鉛化合物、たとえばスズ酸スズおよびホウ酸スズのようなスズ化合物が相乗剤として好適である。炭素ビルダーおよび/または四フッ化エチレンポリマーを加えることもできる。

【0063】

本発明による部分的に芳香族のポリエステルは、熱分解および熱架橋を防ぐ熱安定剤、UV安定剤、可塑剤、潤滑剤および離型剤、造核剤、静電防止剤、場合によりさらに他の安定剤のような慣用の添加剤を包含することもできる。

【0064】

本発明による部分的に芳香族のポリエステル成形用組成物は、公知の方式で各構成物質を混合し、かつ例えば内部混合機、押出機、二軸スクリュウのような慣用の装置内で200℃～330℃の温度で溶融配合または溶融押出することによって製造される。たとえば強化材、安定剤、潤滑剤、および離型剤、造核剤、およびその他の添加剤のようなさらに他の添加剤を、溶融配合または溶融押出し段階において添加することができる。

【0065】

熱可塑性成形用組成物の重量基準で濃度が最大1重量%までの、立体障害性フェノールおよび/または亜リン酸塩、ヒドロキノン、ジフェニルアミンのような芳香族第二級アミン、これらの化合物の各種の置換体およびそれらの混合物が、酸化防止剤および熱安定剤の例として挙げられる。

【0066】

各種の置換レゾルシノール、サリチル酸塩、ベンゾトリアゾールおよびベンゾフェノンがUV安定剤として挙げられ、成形用組成物基準で最大2重量%までの量で一般に用いられる。

【0067】

着色剤としては二酸化チタン、群青、酸化鉄およびカーボンブラックのような無機顔料、さらにフタロシアニン、キナクリドン、ペリレンのような有機顔料、ならびにニグロシンおよびアントラキノンのような染料に加えて他の着色剤を添加することができるが、但しこれらが、使用されるレーザーの領域内で吸収しない場合に限る。さもない場合はそれらはレーザー光の少なくとも部分的な透過がなお可能であるように、非常に少量でのみ用いられる。

【0068】

たとえば、フェニルホスフィン酸ナトリウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、ならびに好ましくは滑石を造核剤として用いることができる。

【0069】

最大1重量%までの量で慣用的に用いられる、潤滑剤および離型剤は、好ましくはエステルろう、ステアリン酸ペンタエリトリール(PETS)、長鎖脂肪酸(たとえばステアリン酸またはベヘン酸)、それらの塩(たとえばステアリン酸カルシウムまたはステアリン酸亜鉛)、ならびにアミド誘導体(たとえばエチレンビスステアリン酸アミド)またはモンタンろうに加えて低分子量ポリエチレンワックスまたはポリプロピレンワックスである。

【0070】

フタル酸ジオクチルエステル、フタル酸ジベンジルエステル、フタル酸ブチルベンジルエステル、炭化水素油、N-(n-ブチル)ベンゼンスルホンアミドが可塑剤の例として挙げることができる。

【0071】

ゴム-弾性ポリマー(しばしば耐衝撃性付与剤、エラストマーまたはゴムとも呼ばれる)の追加的利用は特に好ましい。

【0072】

非常に一般的には、これらは好ましくは下記のモノマーの少なくとも2種から構

成されるコポリマーである：エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブテン、イソプレン、クロロプレン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリルおよびアルコール成分中に1～18C原子を有するアクリル酸又はメタクリル酸エステル。

【0073】

このようなポリマーは、たとえば、Houben-Weyl、Methoden der organischen Chemie [有機化学の方法]、Vol. 14/1 (Georg-Thieme-Verlag)、Stuttgart, 1961)、pp. 392～406、およびC. B. Bucknall's monograph, "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977)に記述されている。

【0074】

さらにまた諸タイプのゴムの混合物を用いることもできる。

【0075】

有機および無機顔料および／または染料は双方とも着色剤として好適である。カーボンブラックは場合によって非常に少量（好ましくは<0.2重量%）で顔料混合物の構成成分となる。顔料／染料および／またはカーボンブラックは場合により一つのバッチとして利用することができる。

【0076】

無機顔料の例は三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、塩基性炭酸鉛、塩基性硫酸鉛またはケイ酸鉛、リトポン、二酸化チタン（アナターゼ、ルチル）、酸化亜鉛、硫化亜鉛、紺青のような金属酸化物、クロム酸鉛、硫クロム酸鉛、チタン酸クロムアンチモン、酸化クロム、酸化鉄、コバルト青、コバルトクロム青、コバルトニッケルグレー、マンガン青、マンガン紫、モリブデンオレンジ、モリブデン赤、チタン酸ニッケルアンチモン、紺青、に加えて三硫化アンチモン、硫化カドミウム、硫セレン化カドミウム、ケイ酸ジルコニウム、ジルコニウムバナジウム青、ジルコニウムプラセオジム黄である。

【0077】

有機顔料の例はアンスラキノン、アゾ、アゾメチン、ベンザントロン、キナクリドン、キノフタロン、ジオキサジン、フラバントロン、インダントロン、イソインドリン、イソインドリノン、メチン、ペリノン、ペリレン、フタロシアニン、ピラントロン、ピロロピロール、チオインディゴ顔料、ならびにたとえばアゾ、アゾメチン、メチン染料の金属錯体またはアゾ化合物の金属塩である。

【0078】

アンスラキノン系列のような分散染料、たとえばアルキルアミノ、アミノ、アリールアミノ、シクロヘキシルアミノ、ヒドロキシ、ヒドロキシアミノ、またはフェニルメルカプトアンスラキノン、ならびにアゾ染料の金属錯体、特にモノアゾ染料の1:2クロムまたはコバルト錯体、ならびに蛍光染料、たとえばベンゾチアゾール、クマリン、オキサジンまたはチアジン系列からのものは、たとえば、ポリマー可溶性染料として好適である。

【0079】

ポリマー可溶性染料はまた、充填剤および／または顔料と、特に二酸化チタンのような無機顔料と組合せて用いることもできる。

【0080】

本発明によれば顔料および／またはポリマー可溶性染料を使用することができる。使用される染料または顔料は、NIRスペクトル領域においてゼロまたは非常に低い吸収を有することができ、かつ本発明により使用される熱可塑性ポリマーと相溶性であるべきである。

【0081】

好適な顔料添加物は、たとえば、ベヘン酸またはステアリン酸のような、少くとも12C原子を有する脂肪酸、アミド、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、またはベヘン酸マグネシウム、のようなそれらの塩またはエステル、ならびにトリ- ($C_1 \sim C_4$) -アルキルベンジルアンモニウム塩のような第四級アンモニウム化合物、ポリエチレンワックスのようなワックス、アビエチン酸のようなロジン酸、樹脂石けん、水素化されたかまたは二量化されたロジン、 $C_{12} \sim C_{18}$ -パラフィンジスルホン酸、またはアルキルフェノールである。

【0082】

ピラズロン、ペリノン、およびアントラキノン型の染料、またメチン、アゾ、およびクマリン型の染料が本発明によれば好ましい。

【0083】

無機顔料およびアゾ、アゾメチンまたはメチン染料、アゾメチン、キナクリドン、ジオキサジン、イソインドリン、イソインドリノン、ペリレン、フタロシアニン、ピロロピロール、およびチオインジゴ着色剤の金属錯体およびバナジン酸ビスマス、のような金属含有顔料も同様に好ましい。

【0084】

本出願はまた、本発明による熱可塑性成形用組成物から製造される成形部品、およびレーザー透過溶接により他の成形部品と接合される成形部品製造のための本発明による成形用組成物の使用をも提供する。

【0085】

本発明はまた、レーザー透過溶接により接合され、少くともその一方の部品が本発明による熱可塑性成形用組成物からなる、接合された成形部品をも提供する。

【0086】

【実施例】

非強化PA6 (Durethan B30S, Bayer AG, Leverkusen, Germanyが市販する製品、比粘度=3.0) またはガラス繊維強化PA6 (Durethan BKV30, Bayer AG, Leverkusen, Germanyが市販する製品、比粘度=3.0) およびガラス繊維強化PA66 (Durethan AKV30, Bayer AG, Leverkusen, Germanyが市販する製品、比粘度=3.0) を物理的にカーボンブラック (比較試験、マスターバッチ使用) または有機着色剤の混合物と混合し、二軸スクリュウ押出機 (Werner und Pfleiderer社製ZSK32型) で組成物温度260~300℃で配合することによって均一に着色した。溶融物は次に水浴を通して紡糸し、粒状化した。すべての粘度測定はm-クレゾール中 (1%溶液、T=25℃) で行った)。

【0087】

得られた粒状物はA r b u r g 3 2 0 - 2 1 0 - 5 0 0型射出成形機で成形用組成物用の慣用の条件で加工し（組成物温度250～290℃、金型温度70～90℃）レーザー透過測定および溶接試験用の2mm厚および4mm厚の着色試験板（60mm×40mm）を得た。

【0088】

表1～4は、本発明による成形用組成物および比較物質の組成および特性の実施例を示す。

【0089】

【表1】

表1:成形用組成物の組成

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4	比較例5	比較例6
PA 6 ¹⁾	wt. [%]	97.7 7	99.62	99.8	99.9	69.8	69.9	69.77	69.62	100	70
カーボン ブラック ²⁾	wt. [%]	-	-	0.2	0.1	0.2	0.1				
ガラス 繊維 ³⁾	wt. [%]					30	30	30	30		30
Macrolex yellow 3G ⁴⁾	wt. [%]	0.04	0.06		-			0.04	0.06		
Macrolex red EG ⁵⁾	wt. [%]	0.12	0.20		-			0.12	0.20		
Macrolex green SB ⁶⁾	wt. [%]	0.07	0.12		-			0.07	0.12		

【0090】

1) 粘度3.0のPA6, Bayer AG、Leverkusen, Germanyの市販製品、これには通常量かつ一定濃度（0.01～0.5%）の慣用の添加剤を、造核剤（微粉状滑石）、熱安定剤（CuI/KBr）および離型剤（モンタンエステルろう）として添加混合することができる。

2) 重量%で示したカーボンブラックの絶対量; Cabot社製マスターバッチ UN2014、50%濃度、を用いた。

3) CS7928; Bayer AG、Leverkusen, Germanyの市販製品。

4) Bayer AGの市販製品、ピラズロン染料、Solvent Yellow 93、色指数48160。

5) Bayer AGの市販製品、ペリノン染料、Solvent Red 135。

6) Bayer AGの市販品、アントラキノン染料、Solvent Green 3、色指数61565。

レーザー透過率の測定およびその結果

IRレーザー吸収性およびIRレーザー透明物質から調製した試料板の双方を、直接透過した光および散乱光の双方を検知する、分光光度計および光度計球からなる透過率測定装置で測定した。IRレーザー吸収性試料については、800~1200nmの間のNIRスペクトル領域において<0.1%の測定値が得られ、一方IRレーザー透明物質は典型的には20~70%の透過率水準を有した。

【0091】

【表2】

表2: 透過率測定結果*

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4	比較例5	比較例6
波長 [nm]	試料 厚さ [mm]										
400	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
500	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
600	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
700	2	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	53	53
800	2	49	48	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	48	47	56	57
900	2	55	55	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	54	54	58	59
1000	2	59	60	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	58	59	61	62
1100	2	62	63	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	61	62	63	65
1200	2	45	45	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	48	49	45	51
1300	2	64	64	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	64	65	64	67
1400	2	53	54	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	56	57	53	59
400	4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
500	4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
600	4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
700	4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	34	30
800	4	26	24	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	22	21	36	32
900	4	31	30	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	27	28	36	33
1000	4	35	34	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	30	31	37	35
1100	4	37	37	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	33	34	38	37
1200	4	16	16	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	19	19	16	22
1300	4	36	36	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	36	37	36	40
1400	4	24	24	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	27	28	23	31

* 全透過率[%], PE Lambda900により測定、0° / 散乱、基準 空気 T=100%、一部の測定には減衰器を用いた。

【0092】

すべての試料は非常に強く光を散乱する物質であったので、全透過率は直接および散乱透過の合計で評価した。

【0093】

1000 nmおよびそれに隣接する波長領域において、比較例に相当する試料

では事実上ゼロ透過であり、むしろ殆ど完全吸収であったが、一方本発明により着色した実施例1～4の試料は全体を通じて高透過率を示し、これは全透過率の測定値であった（主として照射の散乱部分からなるものであった）。本発明により着色された試料の透過率についての測定値は、比較例5および6の非着色物質についての測定値より僅かに低い程度であった。

【0094】

PA試料の測定に加えて、実施例1および2に相当する本発明による着色剤の組合せにより着色したポリカーボネートから調製した1mm厚および4mm厚の着色試料板の透過率の測定を行った。非着色ポリカーボネートを基準物質として用いた。ポリカーボネートについては散乱が起らなかったため、この場合層の厚さとは無関係の吸光係数を求めることが可能であり、測定した本発明による2種の色配合の場合、VISスペクトル領域（400nm～700nm）についてはおよそ $E > 4$ 、そしてNIRスペクトル領域（700nm～1200nm）についてはおよそ $E < 0.002$ であった。

レーザー溶接試験およびその結果

レーザー透過溶接用の成形用組成物の適性を調査するためにNd:YAGレーザーを用いて溶接試験を行った。レーザー光透明の試料板を20mm幅にのこぎりで切断した。

【0095】

試料を装置に固定し、図1に示したT字接合形に相互に接合した。2mm試料を約20ワット、6mm/秒の速度、および2スキャンで、そして4mm試料を約35ワットおよび4スキャンで溶接した。

1スキャンとは試料の全幅にわたって活性化したレーザービームで一回掃射することをいう。

【0096】

T字接合として溶接した試料は引張試験において図2に示すように破壊負荷下においた。

【0097】

ここで測定した力は溶接表面積あたりに換算して引張強さで示した。高水準の

強さの値が得られた。

【0098】

【表3】

表3: レーザー透過溶接板の引張り試験結果

		引張強さ, N/mm ²	
		壁厚さ	
材料の組合せ		2 mm	4 mm
材料1	材料2		
実施例3	比較例3	46.1	75.9
実施例4	比較例3	47.3	68.4
実施例3	比較例4	50.0	74.6
実施例4	比較例4	39.2	63.1
比較例4	比較例3	溶接不能	溶接不能
比較例3	比較例3	溶接不能	溶接不能

レーザービームとまず接触する成形部品/材料をここでは材料1と呼んだ。

【0099】

表面品質を、中央からスプルーゲートを通して射出した長方形の板（155 mm×75 mm×2 mm）の光沢の測定により評価した。差をよりよく識別するために、板は異なった射出速度で製造したが、その際非強化PA6およびガラス繊維強化PA6の表面品質、すなわちとりわけ表面光沢は、経験が示唆する通り、他の加工条件を一定に保った場合、射出速度が増加するに従い上昇した。本発明によるポリアミド成形用組成物を用いて低射出速度で製造した板の表面光沢が、慣用の着色剤（カーボンブラック）によって着色した成形用組成物を用いて製造した板の表面光沢より優れることは表4から明らかである。

【0100】

【表4】

表4: DIN67530による光沢測定結果

	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4
射出速度 [mm/s]				
10	1	1	4	6
20	3	3	26	26
30	6	8	42	44
40	12	15	43	52
50	18	23	43	47
60	25	29	44	46
70	30	37	41	48

【0101】

暗色の色知覚は、50mm/秒の射出速度で製造した長方形の板の比色特性をHunter社製UltraScanXL分光光度計で評価した。反射測定を多色試料照明下視野角0°/8°で行い、光沢はDIN5033に従い標準光タイプD65/10°について測定した。標準色価Y<30、好ましくは<20、特に好ましくは<10を有する色は暗色として示した。

【0102】

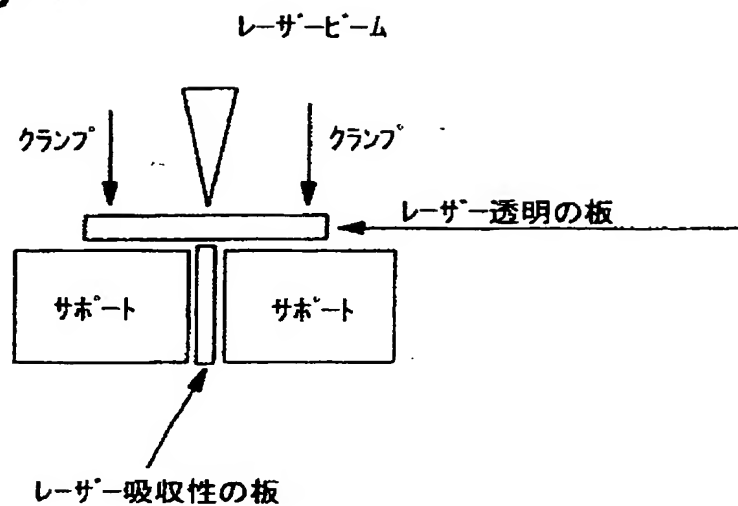
【表5】

表5: 比色特性評価結果

	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4
標準色価Y	4.89	4.91	4.59	4.57

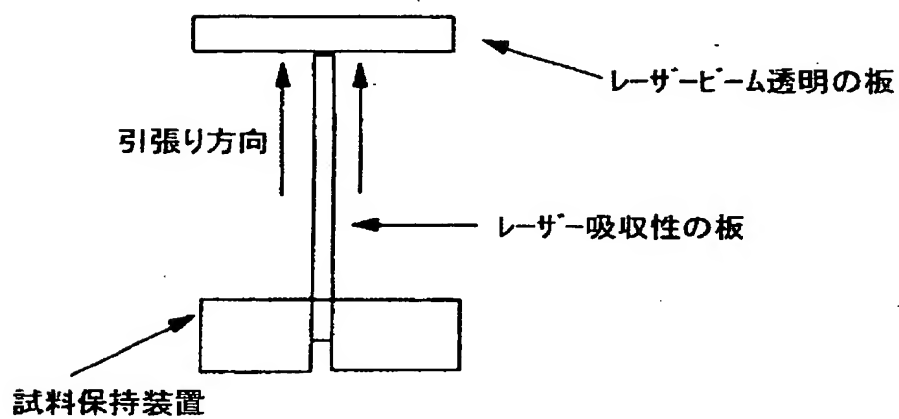
【図1】

Fig. 1



【図2】

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 00/12159

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HAENSCH D ET AL: "HARTE UND WEICHE KUNSTSTOFFE MIT DIODENLASER VERBINDEN. JOINING HARD AND SOFT PLASTICS WITH A DIODE LASER" KUNSTSTOFFE,DE,CARL HANSER VERLAG. MÜNCHEN, vol. 88, no. 2, 1 February 1998 (1998-02-01), pages 210-212, XP000732887 ISSN: 0023-5563 cited in the application page 210, right-hand column; figure 2	1-8
A	BECKER F ET AL: "TRENDS BEI SERIEN-SCHWEISSVERFAHREN" KUNSTSTOFFE,DE,CARL HANSER VERLAG. MÜNCHEN, vol. 87, no. 11, 1 November 1997 (1997-11-01), pages 1632-1634,1636,, XP000721896 ISSN: 0023-5563 cited in the application page 1638, right-hand column -page 1640	1-8
A	POTENTE H ET AL: "LASER-DURCHSTRAHLSCHWEISSEN VON PE-HD" KUNSTSTOFFE,DE,CARL HANSER VERLAG. MÜNCHEN, vol. 87, no. 3, 1 March 1997 (1997-03-01), pages 348-350, XP000703688 ISSN: 0023-5563 cited in the application. page 348, right-hand column	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. National Application No

PCT/EP 00/12159

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9526869 A	12-10-1995	AT 166026 T	15-05-1998
		DE 19510493 A	05-10-1995
		DE 59502175 D	18-06-1998
		EP 0751865 A	08-01-1997
		ES 2119415 T	01-10-1998
		JP 9510930 T	04-11-1997
		US 5893959 A	13-04-1999

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L	67/00	C 0 8 L	67/00
	77/00		77/00
(81)指定国	EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW		
(72)発明者	ボツエン, マンフレート		
	ドイツ47829クレーフエルト・バルクシュトラーセ104		
(72)発明者	クラウゼ, フランク		
	ドイツ51469ベルギツシュグラートバッツハ・フランツ・ヒツツエーシュトラーセ11		
(72)発明者	マゲルシュテット, ヘルベルト		
	ドイツ47445メルス・ヘルダーリンシュトラーセ16		
F ターム (参考)	4F071 AA02 AA12X AA15 AA20 AA22 AA22X AA24 AA33 AA34X AA40 AA43 AA45 AA48 AA50 AA51 AA54 AA60 AA77 AB28 AD01 AE09 AE17 BA01 BB05 BC03 4F211 AA24 AA29 AB12 AD04 AD16 TA01 TN27 4J002 BB031 BB121 BC031 BD041 BG041 BG051 BN151 CB001 CF051 CG001 CH001 CH091 CL001 CL011 CL031 CM041 DA037 DE097 DE107 DE117 DE127 DE137 DE257 DG027 DG047 DL006 EE057 EQ017 FA046 FD097		

1. JP,2003-517075,A

Laser beam weldable thermoplastic molding materials**Patent number:** JP2003517075T**Publication date:** 2003-05-20**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: **B29C65/16; C08K3/00; C08K5/00; B29C65/14; C08K3/00; C08K5/00; (IPC1-7): C08L101/00; B29C65/16; C08J5/00; C08K3/40; C08L67/00; C08L77/00**

- european: B29C65/16; C08K3/00P5; C08K5/00P4

Application number: JP20010544839T 20001204

Priority number(s): DE19991060104 19991214; WO2000EP12159 20001204

Also published as:

WO0144357 (A1)
US2003125429 (A1)
MXPA02005872 (A)
DE19960104 (A1)
CA2394094 (A1)

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP2003517075T

Abstract of corresponding document: **US2003125429**

Dark-colored thermoplastic molding compositions are disclosed. The compositions are suitable for molded parts which in the wavelength region from 700 to 1200 nm are laser-transmitting, at least in spectral partial regions, and may be welded to laser-absorbing molded parts by means of laser transmissions welding.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] By the layer thickness in which the constituent for shaping which gives dark-colored color perception (standard color number Y< 30) generates, and is less than the range of at least 0.4-5mm among a light field (400nm - 700nm), and it deals at the time of the exposure by laser light The constituent for thermoplastic shaping currently colored with the combination of at least two sorts of coloring agents so that it may be low or zero permeability ($\leq 10\%$) may arise, and so that $>10\%$ permeability may arise at least in the partial field of a spectrum among a 700nm - 1200nm wavelength field.

[Claim 2] or it is low by the layer thickness in which is less than the range of at least 0.4-5mm among a light field (400nm - 700nm), and it deals -- or zero permeability ($\leq 5\%$) -- and the constituent for shaping according to claim 1 with which $>20\%$ permeability is shown and the constituent for shaping can give dark-colored color perception (standard color number Y< 30) in the partial field of a spectrum among a 700nm - 1200nm wavelength field at least.

[Claim 3] or it is low by the layer thickness in which is less than the range of at least 0.4-5mm among a light field (400nm - 700nm), and it deals -- or zero permeability ($\leq 1\%$) -- and the constituent for shaping according to claim 1 which shows $>30\%$ permeability and can give dark-colored color perception (standard color number Y< 30) in the partial field of a spectrum among a 700nm - 1200nm wavelength field at least.

[Claim 4] The constituent for thermoplastic shaping according to claim 1 which includes a polyamide, polyester, and/or 10 - 60% glass fiber.

[Claim 5] The constituent for thermoplastic shaping of the publication of any one or more terms of claim 1-4 with which the combination of a coloring agent is chosen from a metal content pigment like the metal complex of the color of a pyrazolone, peri non and anthraquinone, methine, azo, and a coumarin mold and/or an inorganic pigment and azo, azomethine or methine dye, azomethine, Quinacridone, dioxazine, iso indoline, isoindolinone, perylene, a phthalocyanine, a pyrrolo pyrrole, and a thioindigo mold, and a vanadium acid bismuth.

[Claim 6] The shaping components manufactured from the constituent for thermoplastic shaping of the publication of any one or more terms of claim 1-5.

[Claim 7] Use of the constituent for shaping of the publication of any one or more terms of claim 1-6 for manufacture of the shaping components joined to other shaping components by laser transparency welding.

[Claim 8] The joined shaping components with which it is joined by laser transparency welding and one of these consists of a constituent for thermoplastic shaping of any one or more terms given in claim 1-7 at least.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

This invention is laser permeability in the partial range of the spectrum at least in the 700-1200nm wavelength field manufactured from the dark-colored constituent for thermoplastic shaping, and it, and relates to the shaping components in which welding by laser transparency welding is possible to laser absorptivity shaping components.

[0002]

The various approaches exist for welding of plastic-molding components (Kunststoffe87, (1997), 11, 1632-1640). In the case of heat element welding and oscillating welding process which are used broadly (for example, for the manifolds of an automobile), the preset for stable welding is softening the surface of action of a joint article appropriately before an actual junction phase.

[0003]

When pushing a weld zone article mutually, for the reinforcement of welding to generate, it is important that the pressure done for this purpose is within the limits of [optimal] specification. Although it should not be superfluous and melt is eliminated too much from a surface of action in this case, it should not be inadequate and brings a result with weak welding similarly in this case. One of the reasons of many about this is that it is impossible to attain 100% of exact adaptation among many technical components which should be welded. or [that a locally different flow and pressure requirement has more many amounts of the melt eliminated from a weld zone although contact of both the pieces of shaping components is attained by applying sufficiently high contact pressure through between the whole welding] -- or a result to which the result of being fewer is caused for, therefore reinforcement is changed locally is brought. By making the viscosity of melt increase, this problem can lessen more melt eliminated from a junction (EP-A 0685528A No. 1) field, and can be mitigated.

[0004]

As an approach of replacing with oscillating welding and heat element welding, approach ** by laser transparency welding, especially diode laser is spreading widely recently. Absorption of the exposure line by the constituent for shaping makes the foundation of laser transparency welding of plastics. Generally a pure polymer is transparence or a translucent namely, absorber with weak them to laser radiation.

[0005]

Absorption and conversion with the heat of the laser light as the result can be adjusted with a pigment, a filler, reinforcement, and an additive.

[0006]

The basic principle of laser transparency welding is;Kunststoffe88 (1998) 2,210-212;Kunststoffe87 (1997) 11 described by an expert's reference (Kunststoffe87 (1997) 3,348-350) and 1632-1640 ;P lastverarbeiter50 (1999) 4, 18-19 ;P lastverarbeiter46(1995) 9, 42-46.

[0007]

melting [in / the preset for application of laser beam welding penetrates sufficiently transparent one / at least / zygote in the laser light of the wavelength for which the exposure emitted from laser is used first, then, is absorbed in the thin layer of the 200-300 micrometer thickness with the second zygote, and it is converted into heat, and / in this / a surface of action] -- and finally junction of two components by welding is brought about.

[0008]

a wavelength field of the laser with which crystalline thermoplastics is usually partially used for thermoplastics welding like a polyamide 6 (PA6), for example, a polyamide, and a polyamide 66 (PA66) or

polyester (PBT), for example, terephthalic-acid polybutylene, and polyethylene terephthalate (PET) -- setting -- generally -- transparency or laser -- translucent (Nd: YAG laser : 1060nm; high performance diode laser : 800-1000nm).

[0009]

When the vocabulary "laser transparency" and "laser absorptivity" are used below, the wavelength field always shown above is meant. However, partially, a crystalline organization occupies the big part of transparency of a dispersion part in order to bring about dispersion of the laser light of various degrees. The penetrability force about IR laser light is conventionally measured with the spectrophotometer and the integral photometer ball. This measuring device also detects the dispersion part of a transparency exposure. Measurement is performed in the spectral region containing all the laser wavelength used [sake / not only the wavelength of one point but / like a current welding operator].

[0010]

The permeability of laser light falls by the component of the constituent for thermoplastic shaping which absorbs a corresponding light of wavelength. Although such a component especially is carbon black, other colors, a pigment or a filler, and reinforcement, for example, a carbon fiber, are the same. in order for the industrial application of laser transparency welding for junction of the shaping components manufactured from the constituent for thermoplastic shaping to be successful -- so -- the constituent for shaping of laser-beam absorptivity -- and the constituent for shaping of laser-beam transparency is needed in general.

[0011]

In the case of for example, glass fiber strengthening PA6 compound, the constituent for shaping which includes carbon black can be used as a constituent for laser absorptivity shaping. Such a constituent for shaping is usually used for the manifolds of the automobile internal combustion engine joined for example, by oscillating welding process.

[0012]

Supposing exposure light is absorbed at the point very near a front face, since this may bring about low welding reinforcement in a certain case, it is improvable by decreasing the concentration of carbon black by the case (Kunststoffe87 (1997) 3,348-350).

[0013]

The laser transparency welding process which welds the first processing component which has the permeability exceeding 60% with the second almost opaque processing component is described by EP-A No. 0751865. Here, about the housing base, low transmission is attained [housing cover] by 1 - 2% of color addition by carrying out coloring processing without coloring matter addition by the case with lower coloring agent concentration. A suitable pigment and a suitable coloring agent are not described.

[0014]

So, theoretically, the combination of glass fiber strengthening PA6** colored by carbon black as a laser transparency component as the non-browning glass fiber strengthening PA 6 and a laser absorption component is a possible method of attaining firm junction of two kinds of shaping components manufactured from the glass fiber strengthening PA 6 in this example.

[0015]

There is a problem in junction on black shaping components (for example, it colored using carbon black laser absorptivity), and the shaping components (non-colored laser transparency) of colorlessness or white in many applications. Non-coloring shaping components cause very promptly yellowing of the front face which is not desirable - browning, and are not desirable on a fine sight when especially a thermal load is a high ($T > 100$ degrees C) application, for example, so that typically [in the case of the polyamide shaping components in the automobile field].

[0016]

In order to black-ize thermoplastic engineering plastics, the coloring agent oftenest used is carbon black, and the carbon black used is manufactured by various processes, and has different particle size distribution and/or specific surface area. Use of carbon black is advantageous in [it is more remarkable than organic or an inorganic coloring agent, and] cost for black-izing.

[0017]

However, coloring according to carbon black or an inorganic pigment many cases is the mechanical property of thermoplastic ENJIA ring plastics, especially ISO. 180 It has a bad influence on the toughness measured by 1C as Izod impact strength.

[0018]

In a part of thermoplastic ENJIA ring plastics 6, for example, polyamides, and polyamides 66, carbon black

acts as a nucleating agent further, i.e., carbon black acts as seed crystal into a melting polyamide, and, as a result, promotes crystallization. However, in the case of the shaping components manufactured by the injection-molding method, especially promotion of crystallization often imitates degradation of surface quality, and is **. For this reason, in the constituent for thermoplastic shaping, the carbon black of concentration possible often at worst is used. the constituent for glass fiber strengthening polyamide 6 shaping -- since [however,] it has very low laser light transmittance even in a very low carbon black content (<0.2%) -- EP-A -- welding of the shaping components by the approach described by No. 0751865 is not possible. Although permeability will increase if carbon black concentration is reduced further more than this, this will spoil the uniform color perception of processing components greatly as a whole.

[0019]

It is desirable that the maximum possible homogeneity coloring of the joint article which should be welded is combined with the possible best surface quality. Good surface quality here especially means the highly-glossy smoothest possible front face.

[0020]

So, it is finding out the dark-colored constituent for laser permeability shaping for manufacturing the shaping components with a quality front face which can be joined to the shaping components and effectiveness target of laser absorptivity with a laser transmission method, two shaping components are the fields of a hue and surface quality in a desirable mode, and the purpose presents a very similar optical appearance to human being's eyes.

[0021]

By mixing with two or more un-black coloring agents into the constituent for thermoplastic shaping lately at a surprising thing, it has black (it is equivalent to coloring by carbon black) color perception, and excels in surface quality very much, the laser transparency is within the limits of the charge of a non-coloring matter, and it was found out that the shaping components which can so be welded to the laser absorptivity components and effectiveness target for junction can be manufactured.

[0022]

The permeability in a VIS spectral region (400nm - 700nm light wave length field) should choose the combination of the coloring agent for the black Plastic solid which laser penetrates so that it may be <10% in the partial field of a spectrum at least and may be >10% in a NIR field (700nm - 1200nm light wave length field). Preferably, permeability [in / in the permeability in NIR / >20% and VIS] should be <5%, and they should be <1% (VIS) and >30% (NIR) especially preferably.

[0023]

When used into an un-scattering-about nature base, the extinction in 1mm layer thickness is $E \geq 2$ in a VIS field, and it should mix with the coloring agent so that it may be set to $E \leq 2$ in a NIR field. The extinction in 1mm layer thickness is $E > 2.5$ in a VIS field preferably, and is $E < 1$ all over a NIR field. It is $E < 0.1$ all over a NIR field especially preferably, and is $E > 3$ in a VIS field.

[0024]

So, the constituent for shaping which gives dark-colored color perception (standard color number $Y < 30$, preferably $Y < 20$, especially preferably $Y < 10$) generates this invention. By and the layer thickness in which is less than the range of at least 0.4-5mm among a light field (400nm - 700nm), and it deals at the time of the exposure by laser light It is low, or the constituent for thermoplastic shaping colored with the combination of at least two sorts of coloring agents is offered so that zero permeability ($\leq 10\%$) may arise, and so that >10% permeability may arise at least in the partial field of a spectrum among a 700-1200nm wavelength field.

[0025]

By the layer thickness in which is less than the range of at least 0.4-5mm among a light field (400nm - 700nm), and it deals It is low or zero permeability ($\leq 5\%$) And the inside of a 700nm - 1200nm wavelength field, Especially the constituent for shaping with which it has >20% permeability, and the constituent for shaping can give dark-colored color perception (standard color number $Y < 30$, preferably $Y < 20$, especially preferably $Y < 10$) in the partial field of a spectrum at least is desirable.

[0026]

By the layer thickness in which is less than the range of at least 0.4-5mm among a light field (400nm - 700nm), and it deals And in the partial field of a spectrum, it has >30% permeability at least among a 700nm - 1200nm wavelength field. or it is low -- or zero permeability ($\leq 1\%$) -- And especially the constituent for shaping that can give dark-colored color perception (standard color number $Y < 30$, preferably $Y < 20$, especially preferably $Y < 10$) is desirable.

[0027]

achievement of this purpose -- all laser -- it is applicable to transparent plastics especially a polyamide, and thermoplastic polyester.

[0028]

For example, it can use as a blend of a polymer which the polymer or copolymer based on terephthalic-acid polyalkylene, aromatic polyester, a polyamide, a polycarbonate, polyacrylate, polymethacrylate, an ABS graft polymer, polyethylene or polyolefine like polypropylene, polystyrene, a polyvinyl chloride, polyoxymethylene, polyimide, a polyether, and a polyether ketone was suitable as a polymer base, and was independent as for these, or is different.

[0029]

It is independent because of the special application which can be compounded from a building block which manufactured the polyamide by this invention by various kinds of approaches, and is very different, or it can combine also with processing aid, a stabilizer, a polymer alloy component (for example, elastomer), or reinforcement (it is (for example, like an inorganic bulking agent or a glass fiber)), and it can prepare so that the matter which has the combination of the property adjusted especially can be given. The blend which includes partially other polymers, for example, polyethylene, polypropylene, and ABS is also appropriate. The property of a polyamide can improve by addition of an elastomer about the impact strength of for example, a strengthening polyamide. Many combination enables very many products to have very various properties.

[0030]

Various approaches according to a desired final product including using the monomer which has a reactant radical for using the after treatment planned at various chain modifiers or back processes for adjusting to a different monomer building block and required molecular weight about manufacture of a polyamide etc. are well-known.

[0031]

The approach related industrially for polyamide manufacture is performed without the exception by the means of the polycondensation in melt. It is understood in this context that the hydrolysis-polymerization of a lactam is also a polycondensation reaction.

[0032]

A desirable polyamide is a polyamide of crystallinity [target / which can leave the lactam which has 5 members at least into diamine and dicarboxylic acid and/or a ring, or corresponding amino acid, and can manufacture / partial].

[0033]

the aliphatic series and/or aromatic series dicarboxylic acid like an adipic acid, 2 and 2, 4- and 2 and 4, a 4-trimethyl adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, isophthalic acid, and a terephthalic acid -- for example A hexamethylenediamine, 1, 9-nonane diamine, 2 and 2, 4- and 2 and 4, a 4-trimethyl hexamethylenediamine, The diamino hexylmethane, the diamino dicyclohexyl propane containing two or more isomers, The aliphatic series and/or aromatic series diamine like a screw-aminomethyl cyclohexane, a phenylenediamine, and xylylene diamine, for example, the amino carboxylic acids like an amino hexanoic acid, and corresponding lactams ** are taken into consideration as a start object. The copoly amide manufactured from two or more above-mentioned monomers is contained.

[0034]

Especially, it is desirable, caprolactams are especially the most desirable, and epsilon caprolactam is used.

[0035]

Further especially the thing to which it is the aliphatic series and/or the aromatic polyamide, or the copoly amide of the large majority of a compound based on PA6 and PA66 and others, and 3-11 methylene groups exist per polyamide radical in a polymer chain is suitable.

[0036]

The polyamide manufactured by this invention can be used also as other polyamides and/or mixture with the polymer of further others again.

[0037]

The constituent for polyamide shaping may include additional for example, phosphorus compounds, an organic halogenated compound, a nitride and/or a flame retarder like a magnesium hydroxide, a stabilizer, for example, lubricant, a nucleating agent and processing aid like a stabilizer, for example, rubber, an impact modifier like polyolefine, etc. again, however these are restricted to what does not have superfluous absorption in the wavelength field of the laser to be used.

[0038]

In addition to a glass fiber, an aramid fiber, a mineral fiber, and a whisker are taken into consideration as fiber reinforcement. A calcium carbonate, a dolomite, a calcium sulfate, a mica, a fluorine mica, wollastonite, talc, and a kaolin are mentioned as an example of a suitable inorganic filler. In order to improve a mechanical property, surface treatment of fiber reinforcement and the inorganic filler can be carried out.

[0039]

Addition of a filler can be performed after that before the polymerization of the monomer for making a polyamide generate in the meantime. Supposing it adds the filler by this invention after a polymerization, it will be performed by adding to the polyamide melt in an extruder preferably. When adding the filler by this invention before a polymerization or in the meantime, a polymerization can include the phase of performing 1 - 50% of the weight of water's existence lean crop business.

[0040]

In case a filler is added, a filler can be made to already exist as a particle of the particle diameter which finally exists in the constituent for shaping. A filler can also be added as an exception method in the form of a precursor which the particle which finally exists in the constituent for shaping from them for the first time in the process of addition or inclusion generates.

[0041]

Red phosphorus (DE-A 3713746A No. (=US-A No. 4877823) 1 and EP-A No. (=US-A No. 5081222) 299444), Bromination diphenyl or the combination of diphenyl ether and an antimony trioxide, And chlorination alicyclic hydrocarbon (Dechlorane(trademark) plus sold from Occidental Chemical Co.), Bromination styrene oligomer (for example, DE- A No. 2703419) and the polystyrene (for example, Pyro-Chek68 (trademark) sold from FERRO Chemicals) by which ring bromination was carried out are taken into consideration as a flame retarder.

[0042]

For example, a zinc compound or an iron oxide is used as a synergist about the above-mentioned halogenated compound.

[0043]

It is proved that a melamine salt divides and especially unreinforcement polyamides are worthy as a flame retarder as a substitute of further others.

[0044]

Furthermore, it is proved that a magnesium hydroxide is worthy as a flame retarder for polyamides for many years.

[0045]

In addition to a glass fiber, the constituent for polyamide shaping can contain further a rubber-elastic polymer (often called a shock-proof grant agent, an elastomer, or rubber).

[0046]

partially, the polyester of aromatic series is chosen from the group by this invention which consists of a derivative of terephthalic-acid poly alkylidene, and is chosen from the group which consists of polyethylene terephthalate, terephthalic-acid poly trimethylenes, and terephthalic-acid polybutylenes preferably -- having -- especially -- desirable -- terephthalic-acid polybutylenes -- it is terephthalic-acid polybutylene especially most preferably.

[0047]

It is understood that the polyester of aromatic series means partially the matter which also includes an aliphatic series molecular corpuscle in addition to an aromatic series molecular corpuscle.

[0048]

Terephthalic-acid polyalkylene is a resultant with aromatic series dicarboxylic acid or its reactant derivative (for example, an anhydride or dimethyl ester), aliphatic series, alicyclic, or aroma aliphatic series diol, and the mixture of these resultants in the semantics of this invention.

[0049]

Desirable terephthalic-acid polyalkylene can be manufactured from the aliphatic series or alicyclic diol which has a terephthalic acid (or the reactant derivative) and the carbon atom of 2-10 by the well-known approach (Kunststoff-Handbuch [the manual of plastics], Vol.VIII, refer to 695 or less [p.], Karl-Hanser-Verlag, Munich1973).

[0050]

desirable terephthalic-acid polyalkylene -- dicarboxylic acid criteria -- at least 80-mol % -- desirable -- % of

a 90-mol terephthalic-acid radical, and diol component criteria -- at least 80-mol % -- at least 90-mol % of an ethylene glycol radical and/or a 1,3-propanediol radical, and/or a 1,4-butanediol radical are included preferably.

[0051]

Desirable terephthalic-acid polyalkylene can include the aliphatic series dicarboxylic acid radical which has the aromatic series dicarboxylic acid radical of others which have 8 - 14C atoms, such as phthalic-acid [to 20 mol / a maximum of / %], isophthalic acid, naphthalene -2, 6-dicarboxylic acid, 4, and 4'-diphenyl dicarboxylic acid, a succinic acid, an adipic acid, a sebacic acid, an azelaic acid, and a cyclohexane 2 acetic-acid radical, in addition to a terephthalic-acid radical, or 4 - 12C atom.

[0052]

It adds to ethylene glycol radical or 1, and 3-pro pansy ORUGU recall radical or a 1,4-butanediol glycol radical. The alicyclic diol which has the other aliphatic series diols or 6 - 21C atom with which desirable terephthalic-acid polyalkylene has 3 - 12C atom to 20-mol [a maximum of] %, For example, 1,3-propanediol, 2-ethyl propanediol - 1, 3, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, 3-methyl pentanediol - 2, 4, 2-methyl pentanediol -2, 4, 2 and 2, and 4-trimethyl pentanediol - 1, 3, and - 1, 6, 2-ethyl hexanediol -1, 3 and 2, 2-diethyl propanediol -1, 3 and 2, and 5-hexandiol -- 1, 4-G (beta-hydroxy ethoxy) benzene, 2, and 2-screw (4-hydroxy cyclohexyl) propane, 2, 4-dihydroxy - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl cyclobutane, 2 and 2-screw (3-beta-hydroxy ethoxy phenyl) propane and 2, and 2-screw (4-hydroxy propoxy phenyl) propane (DE-OS No. 2407674, No. 2407776, No. 2715932) each radical can be included.

[0053]

terephthalic-acid polyalkylene -- for example, DE-A -- it can be made to branching-ize by including a carboxylic acid comparatively a small amount of trivalent or tetravalent alcohol, 3 basic, or 4 basic as described by No. 1900270 and US-A No. 3692744 The examples of a desirable branching agent are trimesic acid, trimellitic acid, trimethylolethane, trimethylol propane, and pentaerythritol.

[0054]

Use of the branching agent which does not exceed one-mol % on acid component criteria is desirable.

[0055]

Especially the mixture of the terephthalic-acid polyalkylene (polyethylene terephthalate and terephthalic-acid polybutylene) manufactured only from a terephthalic acid, its reactant derivative (for example, the dialkyl ester) and ethylene glycol, 1,3-propanediol, and/or 1,4-butanediol and these terephthalic-acid polyalkylene is desirable.

[0056]

Desirable terephthalic-acid polyalkylene is copoly ester manufactured from at least two sorts of above-mentioned acid components, and/or at least two sorts of alcoholic above-mentioned components again, and especially desirable copoly ester is terephthalic-acid Pori (ethylene glycol/1, 4-butanediol).

[0057]

terephthalic-acid polyalkylene -- general -- about 0.4-1.5 -- it has the intrinsic viscosity of 0.5-1.3 preferably, and, in any case, these measure and come out at 25 degrees C among a phenol / o-dichlorobenzene (1:1 weight sections) solution.

[0058]

The polyester of aromatic series may include reinforcement still like a filler and a glass fiber, or an inorganic filler, a flame retarder, processing aid, a stabilizer, a flow amelioration agent, an antistatic agent, and an additive like the additive of other common use partially.

[0059]

A glass fiber, a bulb, a glass fabric, a fiberglass mat, an aramid fiber, a potassium titanate fiber, a natural fiber, an amorphism silica, a magnesium carbonate, a barium sulfate, a feldspar, a mica, silicate, a quartz, talc, a kaolin, and wollastonite (these may carry out surface treatment) can especially be added as the fiber or the particle-like filler, and reinforcement for the constituent for shaping by this invention. Desirable reinforcement are the commercial glass fibers of common use. The glass fiber which generally has a 8-18-micrometer diameter of fiber can be added as a continuation strand, or a chopped strand or the ground glass fiber, and fiber can be processed by the suitable sizing system and the coupling agent, or the coupling agent system based on a silane.

[0060]

A needlelike inorganic filler is also suitable. It is understood that a needlelike inorganic filler means the inorganic filler which has the needlelike structure of a clear configuration in the semantics of this invention.

Needlelike wollastonite can be mentioned as an example. an inorganic filler -- desirable -- 8:1-35:1 -- it has the aspect ratio (die length / path ratio) of 8:1-11:1 preferably. Surface treatment of the inorganic filler can also be carried out by the case.

[0061]

the constituent for polyester shaping -- desirable -- additional -- 0 - 50 weight section -- desirable -- 0-40 -- the filler and/or reinforcement of 10 - 30 weight section are included especially. The constituent for polyester shaping which does not contain a filler and/or reinforcement can be used similarly.

[0062]

The organic compound of the usual marketing containing a synergist, a halogenated compound, the organic nitrogen compounds of the usual marketing, or organic / inorganic phosphorus compound is suitable as a flame retarder. Moreover, an inorganic fire retardancy additive like a magnesium hydroxide or a carbonic acid CaMg hydrate (for example, DE-A No. 4236122) can also be used. Ethylene -1, a 2-bis-tetrabromo phthalimide, epoxidation tetrabromobisphenol A resin, oligo carbonic acid tetrabromobisphenol A, oligo carbonic acid tetra-chloro bisphenol A, pen tableau MOPORI acrylate, and bromination polystyrene are mentioned as an example of halogen-containing ** especially bromination, and a chlorination compound. The phosphorus compounds by WO98th / No. 17720 are suitable as an organic phosphorous compound, for example, are triphenyl phosphate (TPP), the screw (diphenyl phosphoric acid) resorcinol (RDP) containing oligomer and bis-diphenyl phosphoric acid bisphenol A (BDP) containing oligomer, a phosphoric-acid melamine, a pyrophosphoric-acid melamine, polyphosphoric acid melamines, and those mixture. A melamine and a cyanuric acid melamine are taken into consideration especially as a nitride. A tin compound like an antimony compound especially an antimony trioxide and antimony pentoxide, a zinc compound, for example, stannic-acid tin, and boric-acid tin is suitable as a synergist. A carbon builder and/or a tetrafluoroethylene polymer can also be added.

[0063]

The polyester of aromatic series can also include the additive of common use like the stabilizer of further others partially by the thermostabilizer by this invention which prevents a pyrolysis and heat bridge formation, UV stabilizer, a plasticizer, lubricant and the release agent, the nucleating agent, the antistatic agent, and the case.

[0064]

It is partially manufactured by carrying out melting combination or melting extrusion at the temperature of 200 degrees C - 330 degrees C within the internal mixer, the extruder, and the equipment of common use like a 2 shaft screw by this invention by the constituent for polyester shaping of aromatic series mixing each constituent by the well-known method. For example, other additives can be added in melting combination or a melting extrusion phase to a pan like reinforcement, a stabilizer, lubricant and a release agent, a nucleating agent, and other additives.

[0065]

Various kinds of substitution products and those mixture of aromatic series secondary amines [like the steric hindrance nature phenol and/or ** phosphate to a maximum of 1 % of the weight a hydroquinone, and a diphenylamine] whose concentration is, and these compounds are mentioned as an example of an antioxidant and a thermostabilizer on the weight criteria of the constituent for thermoplastic shaping.

[0066]

Various kinds of permutation resorcinols, salicylate, benzotriazols, and benzophenones are mentioned as a UV stabilizer, and, generally are used on the constituent criteria for shaping with the amount to a maximum of 2 % of the weight.

[0067]

In addition to a titanium dioxide, ultramarine blue, ferrous oxide and an inorganic pigment like carbon black, an organic pigment still like a phthalocyanine, Quinacridone, and perylene, Nigrosine, and a color like anthraquinone, other coloring agents can be added as a coloring agent, but when these do not absorb in the field of the laser used, it restricts. When there is nothing as if, they are very little, accept it and are used so that transparency of laser light partial at least may be possible in addition.

[0068]

For example, talc can be preferably used for phenyl phosphinic acid sodium, an aluminum oxide, a silicon dioxide, and a row as a nucleating agent.

[0069]

In addition to an ester wax, a stearin acid pentaerythritol (PETS), long chain fatty acid (for example, stearin acid or behenic acid), those salts (for example, calcium stearate or zinc stearate) and an amide derivative

(for example, ethylene-bis-octadecanamide), or montan wax, the lubricant and the release agent which are idiomatically used in the amount to a maximum of 1 % of the weight are low-molecular-weight polyethylene wax or a polypropylene wax preferably.

[0070]

Dioctyl-phthalate ester, phthalic-acid dibenzyl ester, phthalic-acid-benzyl-butyl-ester ester, a hydrocarbon oil, and N-(n-butyl) benzenesulfonamide can mention as an example of a plasticizer.

[0071]

Especially additional use of a rubber-elastic polymer (often called a shock-proof grant agent, an elastomer, or rubber) is desirable.

[0072]

Very generally these are the acrylic acid or methacrylic ester which has 1 - 18C atom in :ethylene which is the copolymer which consists of at least two sorts of the desirable following monomer, pro PIRENN, a butadiene, isobutene, an isoprene, a chloroprene, vinyl acetate, styrene, acrylonitrile, and an alcoholic component.

[0073]

Such a polymer is Houben-Weyl and Methoden. der organischen Chemie [approach of organic chemistry] Vol.14 / 1 (Georg-Thieme-Verlag), Stuttgart, 1961, pp.392-406, and C.B.Bucknall's It is described by monograph and "Toughened Plastics" (Applied Science Publishers, London, 1977).

[0074]

The mixture of the rubber of many types can also be used further again.

[0075]

Both sides are suitable for organic and an inorganic pigment, and/or a color as a coloring agent. Carbon black serves as a constituent of pigment mixture in small quantity (preferably <0.2 % of the weight) very much by the case. A pigment / color, and/or carbon black can be used as one batch by the case.

[0076]

The example of an inorganic pigment An antimony trioxide, antimony pentoxide, basic lead carbonate, a basic lead sulfate or a lead silicate, a lithopone, and a titanium dioxide (anatase --) A rutile, a zinc oxide, zinc sulfide, a metallic oxide like Berlin blue, a lead chromate, A ** lead chromate, titanac-acid chromium antimony, chromic oxide, ferrous oxide, cobalt blue, Cobalt chrome blue, cobalt nickel gray, manganese blue, manganese purple, In addition to a molybdenum orange, a molybdate orange, titanac-acid nickel antimony, and Berlin blue, they are an antimony trisulfide, a cadmium sulfide, a ** cadmium selenide, zirconium silicate, zirconium vanadium blue, and zirconium praseodymium zircon yellow.

[0077]

Anthraquinone, azo, azomethine, BENZAN TRON, Quinacridone, kino FUTARON, dioxazine, flavanthrone, indanthrone, iso indoline, isoindolinone, methine, and peri non, the example of an organic pigment is the metal complex of perylene, a phthalocyanine, pyran TRON, a pyrrolo pyrrole, a thio indigo pigment and azo, azomethine, and methine dye, or the metal salt of an azo compound.

[0078]

The thing from a disperse dye like the Anthraquinone sequence, for example, alkylamino, amino, arylamino, cyclohexylamino, hydroxy ** hydroxy amino or phenyl mercapto Anthraquinone and the metal complex of azo dye especially 1:2 chromium of a monoazo color or a cobalt complex and fluorescent dye, for example, benzothiazole, a coumarin, oxazine, or a thiazin sequence is suitable as for example, polymer soluble dye.

[0079]

Polymer soluble dye can also be used again combining a bulking agent and/or a pigment, and an inorganic pigment like especially a titanium dioxide.

[0080]

According to this invention, a pigment and/or polymer soluble dye can be used. The color or pigment used should be the thermoplastic polymer and compatibility which can have zero or very low absorption in a NIR spectral region, and are used by this invention.

[0081]

A suitable pigment additive like behenic acid or stearin acid The fatty acid which has 12C atom at least, an amide, aluminum stearate, Magnesium stearate, zinc stearate, or behenic acid magnesium, ** -- a quaternary ammonium compound like those salts or ester, and tree (C1-C4)-alkyl benzyl ammonium salt -- [like] or [a wax like polyethylene wax, a rosin acid like an abietic acid, resin soap, and / having been hydrogenated] -- or they are the rosin with which it dimerized, a C12 - C18-paraffin disulfon acid, or alkylphenol.

[0082]

Pyrazolone and peri non, according to this invention, the color of the color of an anthraquinone mold and methine, azo, and a coumarin mold is desirable.

[0083]

the metal complex of an inorganic pigment and azo, azomethine or methine dye, azomethine, Quinacridone, dioxazine, iso indoline, isoindolinone, perylene, a phthalocyanine, a pyrrolo pyrrole, and a thioindigo coloring agent and a vanadium acid bismuth, and ** -- a metal content pigment [like] is desirable similarly.

[0084]

This application also offers use of the constituent for shaping by this invention for the shaping components manufacture joined to other shaping components by the shaping components manufactured from the constituent for thermoplastic shaping by this invention, and laser transparency welding again.

[0085]

It is joined by laser transparency welding and this invention also offers the joined shaping components with which components of one of these consist of a constituent for thermoplastic shaping by this invention at least again.

[0086]

[Example]

unreinforcement PA 6 (it AG(s) Durethan B30S and Bayer [] --) the product which Leverkusen and Germany market, specific viscosity =3.0, or the glass fiber strengthening PA 6 (it AG(s) Durethan BKV [30] and Bayer [] --) the product which Leverkusen and Germany market, specific viscosity =3.0, and the glass fiber strengthening PA 66 (it AG(s) Durethan AKV [30] and Bayer [] --) the product which Leverkusen and Germany market, and specific viscosity =3.0 -- physical -- carbon black (a comparative study --) It mixed with the mixture of masterbatch use or an organic coloring agent, and was colored homogeneity by blending at the constituent temperature of 260-300 degrees C with a twin screw extruder (ZSK32 mold made from Werner und Pfeiderer). Next, through the water bath, spinning of the melt was carried out and it was granulated. All measurement of viscosity was performed in m-cresol (1% solution, T= 25 degrees C).

[0087]

The obtained granular object was processed on condition that common use for [for shaping] constituents with the Arburg320-210-500 mold injection molding machine, and obtained the coloring sample plate (60mmx40mm) of 2mm thickness for laser (constituent temperature [of 250-290 degrees C], die temperature of 70-90 degrees C) transit measurement, and weld examinations, and 4mm thickness.

[0088]

Tables 1-4 show the presentation of the constituent for shaping by this invention, and the comparison matter, and the example of a property.

[0089]

[Table 1]

表1:成形用組成物の組成

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4	比較例5	比較例6
PA 6 ¹⁾	wt. [%]	97.7 7	99.62	99.8	99.9	69.8	69.9	69.77	69.62	100	70
カーボン ブラック ²⁾	wt. [%]	-	-	0.2	0.1	0.2	0.1				
ガラス 繊維 ³⁾	wt. [%]					30	30	30	30		30
Macrolex yellow 3G ⁴⁾	wt. [%]	0.04	0.06		-			0.04	0.06		
Macrolex red EG ⁵⁾	wt. [%]	0.12	0.20		-			0.12	0.20		
Macrolex green 5B ⁶⁾	wt. [%]	0.07	0.12		-			0.07	0.12		

[0090]

1) PA6 of viscosity 3.0, Bayer Addition mixing of the additive of common use of an amount and fixed concentration (0.01 - 0.5%) can usually be carried out at the commercial product of AG, Leverkusen, and Germany, and this as a nucleating agent (fines-like talc), a thermostabilizer (CuI/KBr), and a release agent (MONTAN ester wax).

2) Absolute magnitude of the carbon black shown by weight %; the masterbatch UN 2014 made from Cabot and 50% concentration were used.

3) CS7928; Bayer AG, Leverkusen, commercial product of Germany.

4) Bayer The commercial product of AG, pyrazolone dye, Solvent Yellow 93 Color index 48160.

5) Bayer The commercial product of AG, a peri non color, Solvent Red 135.

6) Bayer The commercial item of AG, anthraquinone dye, Solvent Green 3 Color index 61565.

Measurement of laser permeability, and its result It measured with the transmissometry equipment which consists of the spectrophotometer and photometer ball which detect the both sides of the light which penetrated directly the both sides of the sample plate prepared from IR laser absorptivity and IR laser transperance matter, and the scattered light. About IR laser absorptivity sample, <0.1% measured value was obtained in the NIR spectral region between 800-1200nm, and, on the other hand, as for IR laser transperance matter, it had 20 - 70% of permeability level typically.

[0091]

[Table 2]

表2: 透過率測定結果*

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4	比較例5	比較例6
波長 [nm]	試料 厚さ [mm]										
400	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
500	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
600	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
700	2	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.5	<0.1	53	53
800	2	49	48	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	48	47	56	57
900	2	55	55	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	54	54	58	59
1000	2	59	60	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	58	59	61	62
1100	2	62	63	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	61	62	63	65
1200	2	45	45	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	48	49	45	51
1300	2	64	64	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	64	65	64	67
1400	2	53	54	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	56	57	53	59
400	4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
500	4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
600	4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
700	4	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	34	30
800	4	26	24	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	22	21	36	32
900	4	31	30	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	27	28	36	33
1000	4	35	34	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	30	31	37	35
1100	4	37	37	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	33	34	38	37
1200	4	16	16	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	19	19	16	22
1300	4	36	36	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	36	37	36	40
1400	4	24	24	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	27	28	23	31

* 全透過率[%], PE Lambda900により測定, 0° / 散乱, 基準 空気 T=100%, 一部の測定には減衰器を用いた.

[0092]

Since all the samples were matter scattered about in light very strongly, total transmittance was evaluated in the sum total of direct and dispersion transparency.

[0093]

In the wavelength field which adjoins 1000nm and it, by the sample equivalent to the example of a comparison, it was zero transparency as a matter of fact, and although it was almost full absorption rather, the sample of the examples 1-4 colored by this invention on the other hand showed high permeability through the whole, and this was the measured value of total transmittance (it was what mainly consists of a dispersion part of an exposure). The measured value about the permeability of the sample colored by this invention was extent slightly lower than the measured value about the non-coloring matter of the examples 5 and 6 of a comparison.

[0094]

In addition to measurement of PA sample, the permeability of the coloring sample plate of 1mm thickness prepared from the polycarbonate colored with the combination of the coloring agent by this invention equivalent to examples 1 and 2 and 4mm thickness was measured. The non-coloring polycarbonate was used as a primary standard. Since dispersion did not take place about a polycarbonate, it was possible to have asked for an absorbancy index unrelated to the thickness of a layer in this case, and, in two sorts of color combination by measured this invention, it was [spectral region / (400nm - 700nm) / VIS] about $E < 0.002$ about about $E > 4$ and a NIR spectral region (700nm - 1200nm).

a laser-welding trial and its result in order to investigate the fitness of the constituent for shaping for laser transparency welding -- Nd: -- the weld examination was performed using the YAG laser. The saw cut the sample plate of laser light transparency to 20mm width of face.

[0095]

The sample was fixed to equipment and it joined to the T character junction type shown in drawing 1 mutually. It is 6mm/second in about 20W and rate, and two scans about 2mm sample, and 4mm sample was welded with about 35W and four scans. One scan means sweeping with fire once by the laser beam activated covering full [of a sample].

[0096]

The sample welded as T character junction was set under the destructive load, as a tension test was shown in drawing 2.

[0097]

The force measured here was converted into per face-of-weld product, and tensile strength showed it. The value of the strength of a high level was acquired.

[0098]

[Table 3]

表3: レーザー透過溶接板の引張り試験結果

		引張強さ, N/mm ²	
		壁厚さ	
材料の組合せ		2 mm	4 mm
材料1	材料2		
実施例3	比較例3	46.1	75.9
実施例4	比較例3	47.3	68.4
実施例3	比較例4	50.0	74.6
実施例4	比較例4	39.2	63.1
比較例4	比較例3	溶接不能	溶接不能
比較例3	比較例3	溶接不能	溶接不能

レーザービームとまず接触する成形部品/材料をここでは材料1と呼んだ。

[0099]

Measurement of the gloss of the rectangular plate (155mmx75mmx2mm) injected through the sprue gate from the center estimated surface quality. In order to more often identify a difference, the plate was manufactured by different injection speed, but at that time, when other processing conditions were kept constant quality [the surface quality of unreinforcement PA 6 and the glass fiber strengthening PA 6], i.e., as experience having suggested surface gloss, it especially went up as the injection speed increased. It is clear from Table 4 to excel the surface gloss of the plate which the surface gloss of the plate manufactured by the low injection speed using the constituent for polyamide shaping by this invention manufactured using the constituent for shaping colored with the coloring agent (carbon black) of common use.

[0100]

[Table 4]

表4: DIN67530による光沢測定結果

	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4
射出速度 [mm/s]				
10	1	1	4	6
20	3	3	26	26
30	6	8	42	44
40	12	15	43	52
50	18	23	43	47
60	25	29	44	46
70	30	37	41	48

[0101]

Dark-colored color perception evaluated the colorimetry property of the plate of the rectangle manufactured by the 50mm [/second] injection speed by the UltraScanXL spectrophotometer made from Hunter. Reflective measurement was performed at the bottom angle of visibility of multicolor sample lighting of 0 degree / 8 degrees, and gloss was measured about 65/10 degree of standard light types D according to DIN5033. the standard color number $Y < 30$ -- < 20 and especially the color that has < 10 preferably were preferably shown as the dark color.

[0102]

[Table 5]

表5: 比色特性評価結果

	比較例3	比較例4	実施例3	実施例4
標準色価Y	4.89	4.91	4.59	4.57

[Translation done.]

* NOTICES *

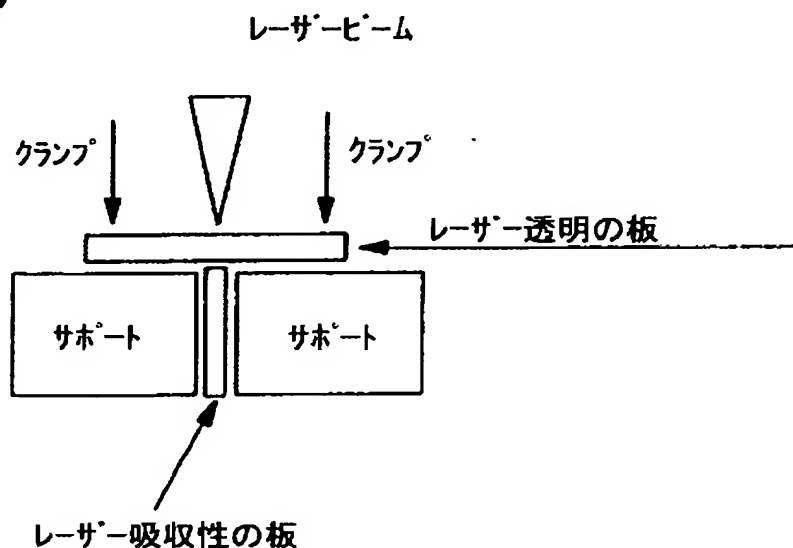
JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

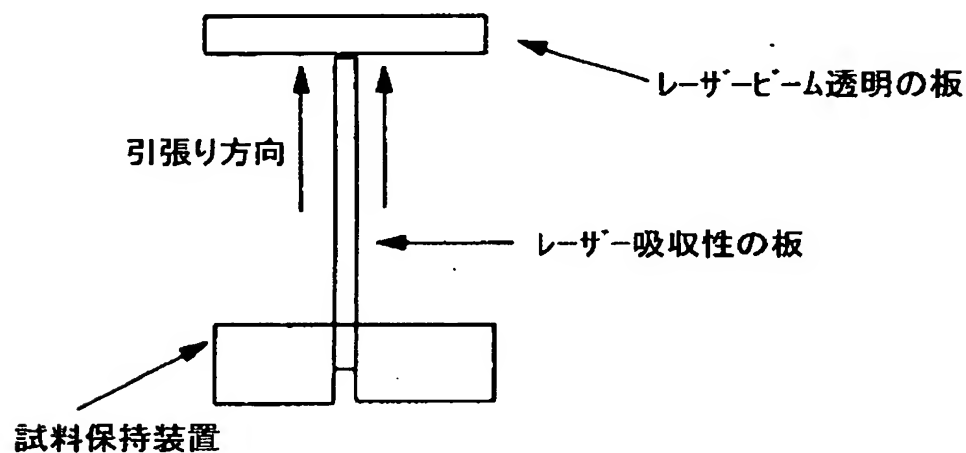
[Drawing 1]

Fig. 1



[Drawing 2]

Fig. 2



[Translation done.]